Cu 对 AlN/TiN-Cu 复合多层膜微观结构和力学性能的影响

刘 进[1] 劳远侠[1] 汪 渊[1,2]

1 四川大学原子核科学技术研究所辐射物理及技术教育部重点实验室 成都 610065

2 中国科学院金属研究所中国科学院核用材料与安全评价重点实验室 沈阳 110016

摘 要 采用多弧离子镀制备了掺杂 Cu 的 AlN/TiN-Cu 纳米复合多层膜，利用 FESEM、HRTEM 和 XRD 分别表征了薄膜的微观结构和相组成，用压入法和划痕法确定了薄膜的硬度和膜/基结合力，研究了 Cu 对 AlN/TiN-Cu 复合多层膜微观结构和力学性能的影响。结果表明，Cu 的掺杂对薄膜的微观结构有较大的影响。薄膜的平均晶粒尺寸随 Cu 含量的增加而逐渐减小。掺入少量 Cu 后，薄膜的硬度均有提高，但不同种类的薄膜有不同的临界载荷变化趋势，纳米复合单层薄膜的临界载荷会有所增大，而纳米复合多层膜的临界载荷反而会有所减小。

关键词 多弧离子镀，纳米复合多层膜，硬度，临界载荷

中图法分类号 TG148 文章编号 0412-1961(2017)×-××-×



Effects of Cu on Microstructure and Mechanical Properties of AlN/TiN-Cu Nanocomposite Multilayers

LIU Jin[1], LAO Yuanxia[1], WANG Yuan[1,2]

1 Key Laboratory of Radiation Physics and Technology of Ministry of Education, Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610065, China

2 Key Laboratory of Nuclear Materials and Safety Assessment, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

Correspondent: WANG Yuan, professor, Tel: (028)85412695, E-mail: wyuan@scu. edu. cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.51171124 and 11505121), International Science and Technology Cooperation Program of China (No.2014DFR50710) and Scientific and Technical Supporting Programs Funded by the Science and Technology Department of Sichuan Province (No.2014GZ0004) and

资助项目 国家自然科学基金项目 Nos.51171124 和 11505121，国家国际科技合作专项项目 No.2014DFR50710，四川省科技支撑计划项目 No.2014GZ0004 及中科院核用材料与安全评价重点实验室开放课题项目 No.2017NMSAKF02

收稿日期 2016-06-27 **定稿日期** 2017-01-11

作者简介 刘 进，男，1992 年生，硕士生

通讯作者 汪 渊，wyuan@scu.edu.cn，主要从事薄膜及材料表面改性方面的研究

DOI 10.11900/0412.1961.2016.00259

Research Program of the Key Laboratory of Nuclear Materials and Safety Assessment Chinese Academy of Sciences (No.2017NMSAKF02)

Manuscript received 2016-06-27, in revised form 2017-01-11

ABSTRACT The nanocomposite multilayers, composed by typical nitride ceramic (AlN and TiN), have been developed for variety of application for its excellent properties such as structure stability and high hardness as well as low friction coefficient. By adding an appropriate amount of soft metal, the mechanical performance of the film can be significantly improved including intensity, tenacity and friction coefficient, but microstructure and hardness will be greatly influenced. In this work, AlN/TiN-Cu nanocomposite multilayers combining AlN with composite layer formed by adding soft phase metal Cu into hard TiN phase were prepared by multi-arc ion plating equipment. The microstructure and phase composition of the films were characterized by FESEM, HRTEM and XRD respectively. The hardness and the bond strength of the films were detected by Vickers hardness test and scratch method. The effects of Cu on microstructure and mechanical properties of AlN/TiN-Cu nanocomposite multilayers were investigated. The results show that the microstructure of the films was affected by the doping of Cu. The average grain size of the films reduced with the increase of Cu content. The hardness of films would increase after the dropping of Cu. However, the critical loads of the films with different types have different changing trends. The critical load of the nanocomposite monolayers increased while that of the nanocomposite multilayers decreased.

KEY WORDS multi-arc ion plating, nanocomposite multilayer, hardness, critical load

超硬纳米复合薄膜在工业领域应用广泛，一直是研究者的研究热点[1~3]。这类薄膜一般由 2 种以上材料组成，每种材料的晶粒尺寸都只有几纳米到几十纳米，硬度可达 60 GPa[4]。然而这类薄膜通常残余应力较高，韧性差，长时间服役时断裂失效的可能性高[5,6]。因此，如何降低材料残余应力，同时增强材料韧性、提高材料硬度是材料研究的难点问题。有研究[4,7]提出利用软硬两相复合方法，即用金属软相掺杂非本征超硬的纳米复合薄膜，其中软质金属协调薄膜内部应力及其应变，增强材料韧性，同时还可起到细化薄膜晶粒尺寸，提高硬度的目的[8,9]。有人将少量的 Cu (1.5 %~2 %，原子分数，下同)以单相的形式散布于硬质相 TiN 周围，形成 TiN-Cu 复合薄膜。然而，尽管有研究[10]表明 TiN-Cu 复合薄膜的硬度可高达 31.5 GPa，但此类薄膜的力学性能易受软相 Cu 的影响，当 Cu 含量达到某一临界值时，薄膜的弹性模量及硬度会明显降低[11,12]。

纳米多层膜是另一种常用的硬质薄膜[13,14]，如 AlN/ZrN 、AlN/TiN 和 AlN/TiAlN 等[15~17]。多层复合

薄膜不仅硬度高，且多层比单层能够延长器械的使用寿命[18]。然而与单层薄膜一样，韧性差等问题难以解决。也有研究[19]将 Cu 作为软相层与硬相层 TiAlN 组合，形成 TiAlN/Cu 多层膜，尽管其弹性模量有所提高，但其硬度与抗氧化性能并未有显著增加。因此，本工作采用多弧离子镀膜真空设备，将金属软相 Cu 掺入硬质相 TiN 中形成软硬两相复合层，并与硬质相 AlN 组合形成纳米多层硬质膜，用掺杂软相的硬质复合薄膜结合纳米多层膜，利用软相金属和多层界面的互促效应[20]，试图制备出受金属软相含量制约低，又能提高薄膜的韧性和硬度的薄膜。

1 实验方法

采用自制的多弧离子镀膜设备制备薄膜样品。靶材分别为金属 Al、Ti 和 Cu，纯度均在 99.95%以上。基底选用单晶 Si(100)和抛光过的 316 不锈钢片。由于本设备靶位置为对向设置，因此可根据镀膜工艺需要，利用样品台的自转和公转，分别镀制单层复合薄膜和多层复合薄膜。

多弧离子镀设备本底真空低于 1×10^{-3} Pa，薄膜沉积前先后进行反溅清洗(偏压-800 V，Ar 流量 150 mL/min)基底 10 min，Ti 靶预溅清洗(电流 80 A，Ar 流量 150 mL/min)5 min 后，沉积 TiN 过渡层(Ti 靶电流 80 A，Ar 流量 20 mL/min，N_2 流量 150 mL/min)。薄膜制备工艺为：偏压-200 V，占空比 40%，靶电压 17~20 V，Ar 流量 20 mL/min，N_2 流量 150 mL/min，总气压保持在 1.2 Pa，真空腔室加热温度约为 350~400 ℃，Ti 靶电流 100 A，Al 靶电流 80~90 A，Cu 靶电流 50~60 A。镀制单层薄膜时，样品台自转速率为 50 r/min。镀制多层膜时，样品台公转速率为 20 r/min。镀膜时间约为 1 h，单层薄膜厚度约为 2 μm，多层膜厚度约为 4 μm，通过改变 Al 靶和 Cu 靶电流制备不同 Cu 含量的(Ti, Al)N-Cu 纳米复合单层薄膜和 AlN/TiN-Cu 纳米复合多层膜。薄膜样品编号及各元素含量见表 1，单层薄膜样品编号 1#~4#，多层膜样品编号 5#~8#，其中 1#和 5#分别为不加 Cu 的薄膜样品。

用 D/Max-3AX 掠入式 X 射线衍射仪(GIXRD，CuK_α，35 kV，30 mA，入射角 1.5°)确定薄膜晶体结构。用附带能谱分析仪(EDS)的 S-4800 场发射扫描电镜(FESEM)、Tecnai G2 F30 S-TWIN 高分辨透射电子显微镜(HRTEM，3 kV)观察薄膜的截面形貌、成分和微观结构。

用 HV-1000 显微硬度计测量薄膜硬度，测量时静载荷为 0.025 kg，压痕深度为 0.5~0.8 μm，最深达到薄膜厚度的 1/3，由于氮化物薄膜的硬度高于基底(316 不锈钢，Vickers 硬度约为 200 HV)，基底对薄膜的影响较小，因此实际硬度应比测量值略高。测试结果为多次测量后的平均值．使用 WS-2005 划痕仪，利用声发射法测量膜/基结合力(最大载荷 40 N，划痕时间 1 min，划痕长度 4 mm)，加载用金刚石压头尖端曲率半径 R=200 μm，锥角 120°，结合利用 S-4800 FESEM 所观察到的薄膜划痕形貌，判定薄膜的临界载荷 L_c。

表 1 样品编号及成分

Table 1 Numbers and element compositions of samples

(atomic fraction / %)

Sample	Number	N	Ti	Al	Cu
(Ti, Al)N-Cu	1#	18.60	68.27	13.13	0
nanocomposite	2#	34.08	52.15	10.06	3.72
monolayer	3#	30.75	43.77	18.25	7.32
	4#	28.49	41.67	16.51	13.32
AlN/TiN-Cu	5#	27.75	54.78	17.47	0
nanocomposite	6#	23.06	64.78	9.98	2.49
monolayer	7#	36.27	20.98	20.75	5.03
	8#	44.03	27.73	20.03	8.21

2 实验结果

2.1 薄膜的微观结构

图 1 所示为典型样品的截面 SEM 像。可以看出，纳米复合单层薄膜和纳米复合多层薄膜的截面结构呈现出明显不同的形态，纳米复合单层薄膜是柱状晶结构(图 1a 和 b)，其晶粒尺寸为 10~20 nm，纳米复合多层薄膜的截面则呈现出明显的多层结构(图 1c 和 d)，其晶粒尺寸为 10~15 nm，且 AlN 层厚约 16 nm，TiN-Cu 层厚约 25 nm。这表明制备时样品台转动方式的改变会使材料结构发生较大的变化。掺入 Cu 后，纳米复合单层薄膜的截面结构变化较大，柱状晶结构开始变模糊(图 1b)，而纳米复合多层膜的截面结构基本未变(图 1d)。

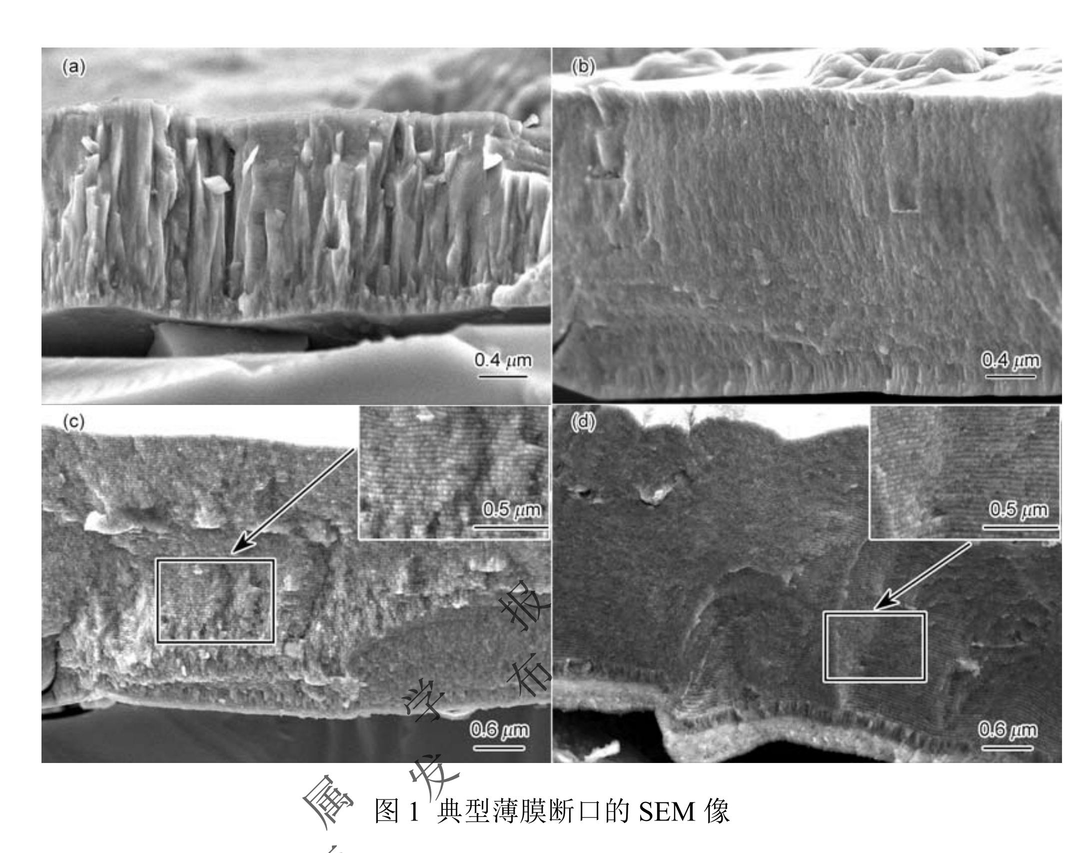


图 1 典型薄膜断口的 SEM 像

Fig.1 SEM images fracture surface of typical sample (Inset in Figs.1b and d show the magnified images of the square areas)

(a) 1#, (Ti, Al)N (b) 3#, (Ti, Al)N-Cu (c) 5#, AlN/TiN (d) 7#, AlN/TiN-Cu

图 2 为样品的 XRD 谱。可以看出，所有样品都出现了明显的 Cu(111)和 Cu(200)峰，这表明 Cu 原子都是以单质形式存在，并未形成化合物[21~23]。在纳米复合单层薄膜 XRD 谱(图 2a)中，均出现了 TiN 的特征峰，但与 PDF 标准卡衍射峰位相比，各峰位均向右偏移，这是由于纳米复合单层薄膜中相对含量较少的 Al 元素(表 1)会置换 TiN 中的 Ti 原子，形成 TiAlN 置换固溶体。同时产生晶格畸变，导致薄膜各衍射峰向右偏移[24]。与纳米复合单层薄膜不同的是，纳米复合多层薄膜的 XRD 谱中(图 2b)，TiN 衍射峰与 PDF 标准卡片中标准峰对应，几乎未偏移。

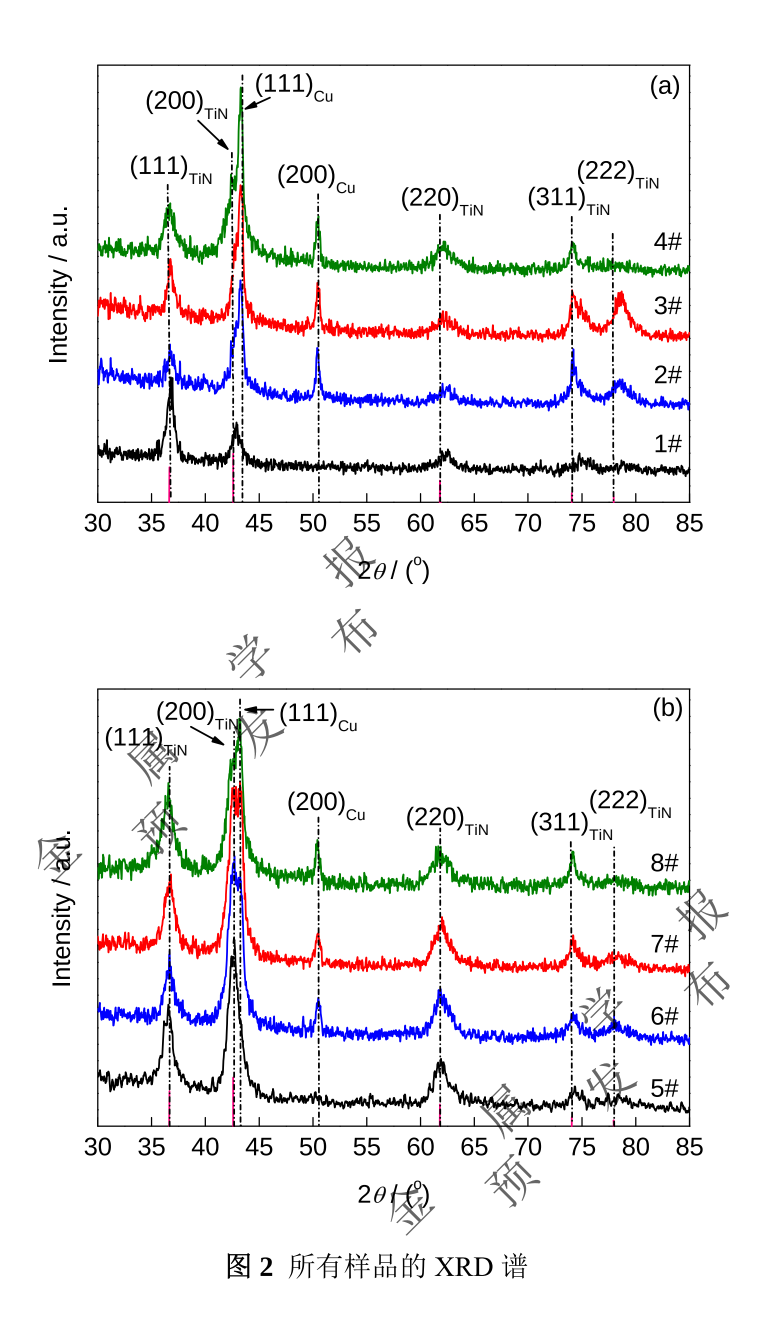


图 2 所有样品的 XRD 谱

Fig.2 XRD spectra of monolayer samples (a) and multilayer samples (b)

图 3a 为 3#纳米复合单层薄膜的 HRTEM 像，所对应的选区电子衍射(SAED，图 3a 中插图)为不连续的多晶衍射环，衍射环半径比一般的 TiN 的衍射环半径要大，且无 AlN 衍射环。结合 XRD 结果(图 2a)，可知单层薄膜中存在(Ti, Al)N 固溶体，且其晶粒尺寸并不均匀。单层薄膜应该是固溶体(Ti, Al)N 和单质 Cu 组成的复合薄膜。

图 3b 为 7#纳米复合多层薄膜的 HRTEM 像，显示出有清晰层界面的多层膜，所对应的 SAED (图 3b 中插图)为连续的多晶衍射环，分别为 TiN (111)、(200)、(220)、(311)和(222)，晶粒取向与 XRD 谱衍射峰(图 2b)一致，证明 TiN 结晶良好，晶粒尺寸均匀。然而，图 3b 中 SAED 衍射环最内层仍存在微弱的 AlN (100)

衍射环，外层是具有一定展宽的 AlN 非晶环。由图 3b 中 EDS 谱线可知，N 含量沿截面基本呈均匀分布，而 Al 和 Ti 的含量则呈跳跃式分布，且二者的分布趋势相反，这表明多层膜中应为 AlN 层和多晶 TiN-Cu 层为单元的多层复合薄膜。图 3c 和 d 分别为图 3b 中框选区域 B1 和 B2 的放大图，插图为 Fourier 转换图。可以发现，多层膜中 AlN 层多为非晶和纳米晶的混合物，另一层则是多晶的 TiN-Cu 层。TiN-Cu 层中的单质 Cu 不仅分布于 TiN 晶粒的周围，而且薄膜的层界面处也有聚集(图 3c)。

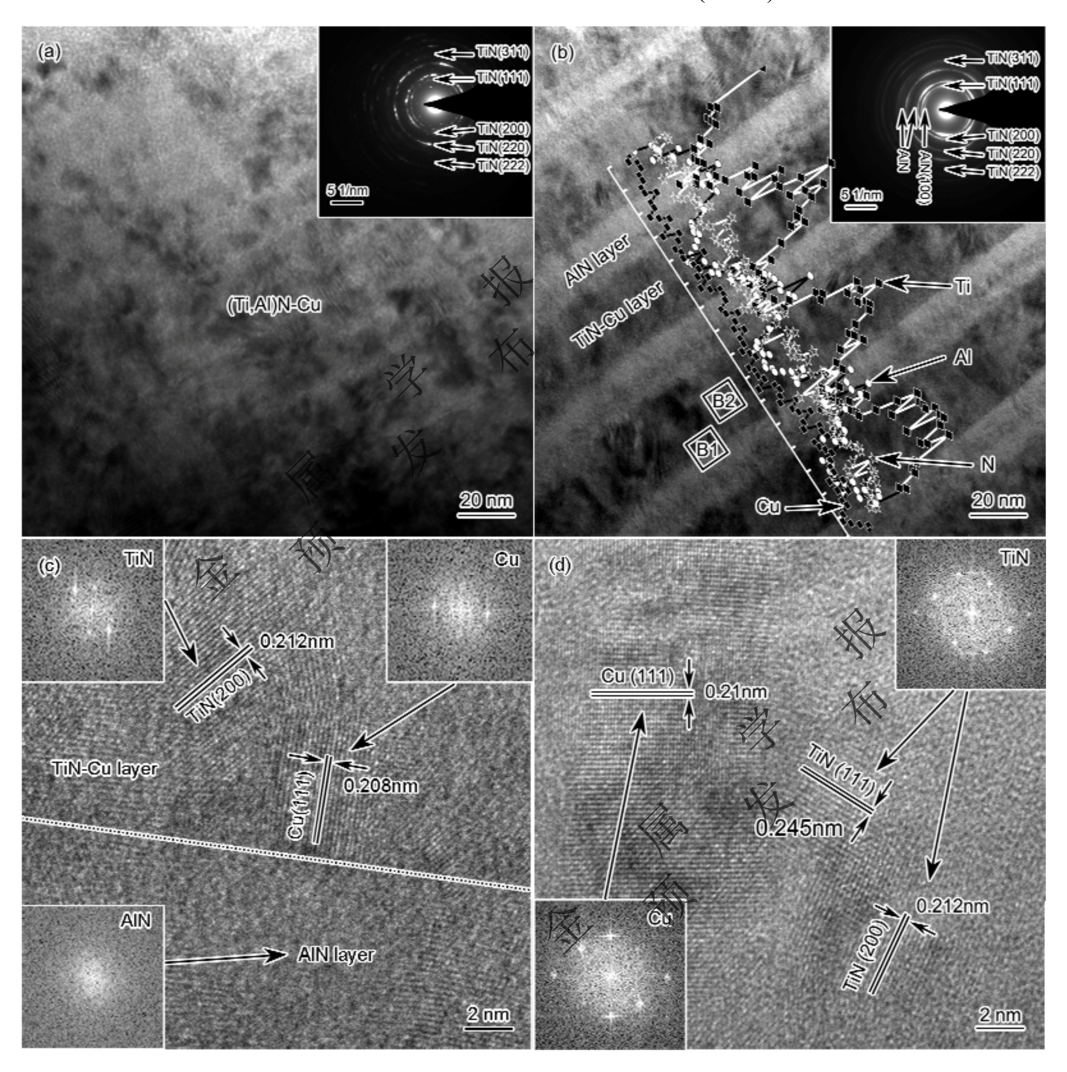


图 3 3#和 7#典型薄膜的 HRTEM 像和 SAED 谱及 7#薄膜的 HRTEM 像和 Fourier 变换

Fig.3 HRTEM images, SAED (insets) and EDS of monolayer sample 3# (a) and multilayer sample 7# (b), HRTEM images embedded with fourier transformation (FTF) images (insets) corresponding to region B1 (c) and B2 (d) in Fig.3b, respectively (Dotted line in Fig.3c indicates the interface of multilayer sample)

2.2 薄膜硬度及膜/基结合强度

2.2.1 单质 Cu 对薄膜硬度的影响

根据 TiN (111) 衍射峰半高宽及其衍射角，利用 Scherrer 方程可计算晶粒尺寸：

$$D=0.9\lambda/B\cos\theta \quad (1)$$

式中，D 为平均晶粒尺寸，λ 为 X 射线波长，B 为薄膜衍射峰的半高宽，θ 是 Bragg 衍射角度。计算结果如图 4 所示。可以看出，与 HRTEM 中观察得到的晶粒尺寸(10~15 nm)相符。TiN 晶粒尺寸保持在 10~18 nm，且各薄膜的晶粒尺寸随着 Cu 含量的增加而线性减小。可见，Cu 的加入对晶粒的细化有较大影响。

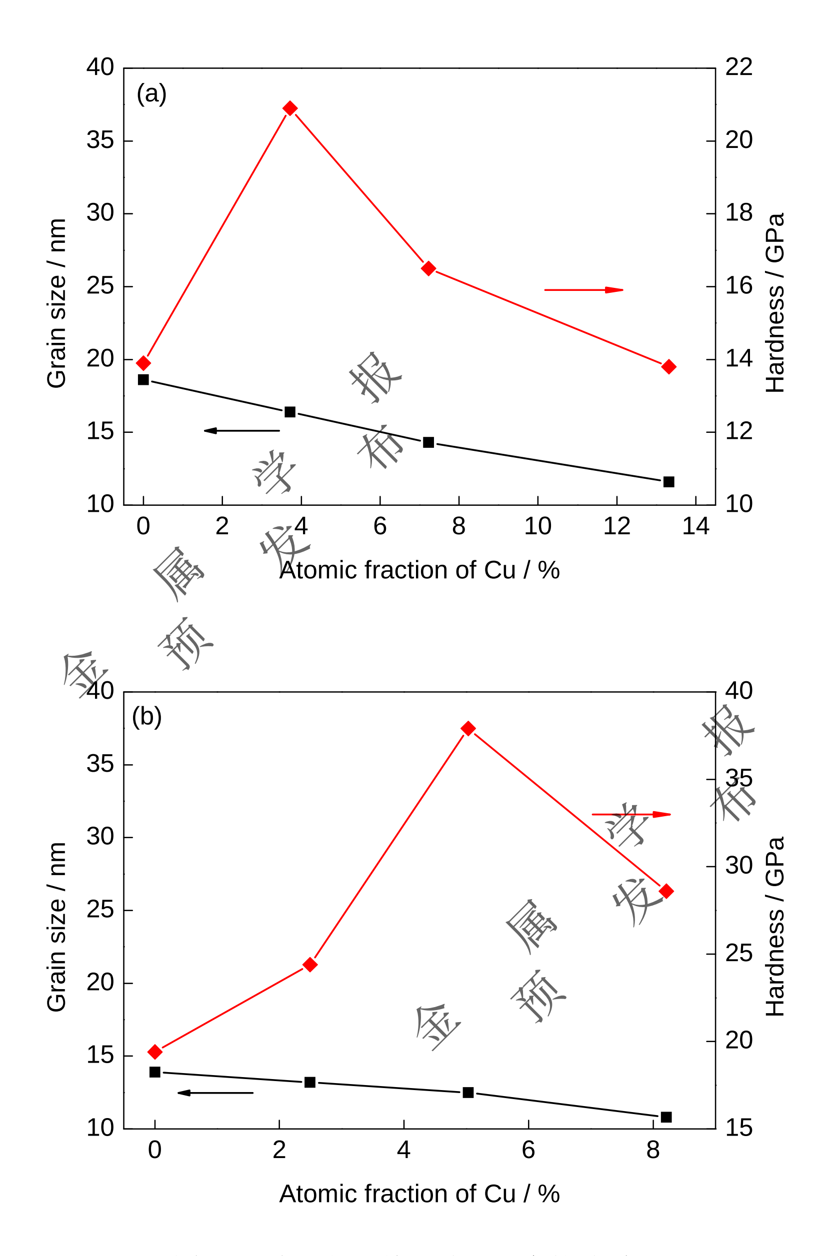


图 4 Cu 含量与晶粒尺寸和硬度的关系

Fig.4 Relationship between Cu content and grain size and hardness

(a) nanocomposite monolayer samples (b) nanocomposite multilayer samples

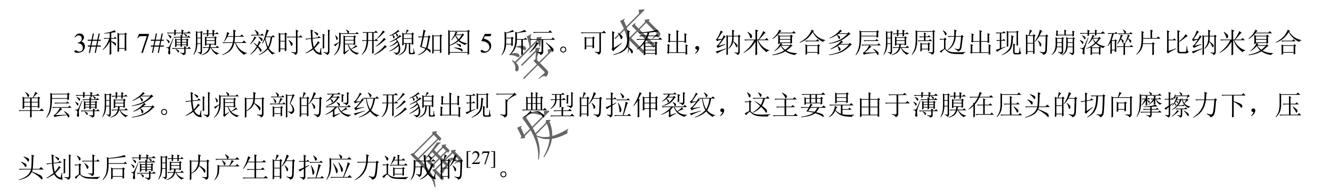
所有样品在掺 Cu 后，硬度都会出现峰值。但两类薄膜硬度的变化规律并不相同。(Ti, Al)N-Cu 纳米复合单层薄膜中，当 Cu 含量为 3.72%时，其硬度最大，但随着 Cu 含量的增加，其硬度随后很快降低。当 Cu 含量达到 13.3%时，其硬度甚至小于未加 Cu 的(Ti, Al)N 单层薄膜硬度。这一现象应源于 Cu 添加所带来的晶粒细化和软相增多 2 种机制的共同作用：一方面，当 Cu 含量较少时，在薄膜生长期间可阻止粗大

柱状晶组织的连续生长，导致晶粒细化，晶界越多，由于常温下晶界对位错运动的阻碍，材料的强度升高[25]；另一方面，软相 Cu 可能聚集在硬相(Al, Ti)N 晶界之间且扮演着“润滑剂”的角色。当 Cu 含量较高时，Cu 单质多存在于(Ti, Al)N 的周围，受软相增加的影响薄膜硬度下降[4,10,12]。

AlN/TiN-Cu 纳米复合多层膜的硬度则是当 Cu 含量为 5.03%时，硬度达到最大(37.9 GPa)，且在 Cu 含量高达 8.21%时，其硬度仍然不低(28.6 GPa)，高于 Leu 等[19]制备的 TiAlN/Cu 多层膜的硬度(24 GPa)。这可能是由于多层膜中具有不同切变模量的 TiN-Cu 层与非晶相 AlN 层毗邻，能有效地阻止位错等缺陷的运动。另外，TiN 层与 AlN 层的晶格常数相近，可在层界面处产生交变应力场，这有利于硬度的增加[26]。因此，在 AlN/TiN-Cu 纳米复合多层膜中，由于层界面硬化等机制的存在，可使多层膜中含有更多的软相 Cu，即提高了薄膜的硬度，又能增加薄膜的韧性。

2.2.2 单质 Cu 对膜/基结合强度的影响

3#和 7#薄膜失效时划痕形貌如图 5 所示。可以看出，纳米复合多层膜周边出现的崩落碎片比纳米复合单层薄膜多。划痕内部的裂纹形貌出现了典型的拉伸裂纹，这主要是由于薄膜在压头的切向摩擦力下，压头划过后薄膜内产生的拉应力造成的[27]。



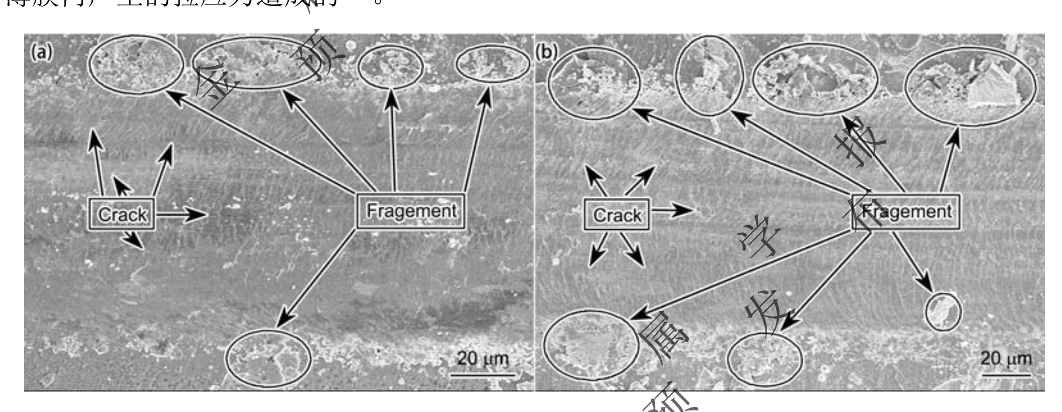


图 5 典型掺 Cu 样品划痕形貌的 SEM 像

Fig.5 SEM images of scratch test of monolayer sample 3# (a) and multilayer sample 7# (b)

根据实验中采集到的声信号，结合薄膜失效形貌判断各薄膜的临界载荷，1#、3#、5#和 7#薄膜样品的临界载荷分别为 15、17.5、17.5 和 16 N。可见，单层掺 Cu 薄膜(3#)比单层未掺 Cu 薄膜(1#)的临界载荷大，而多层膜中掺 Cu 的样品(7#)却比未掺 Cu 样品(5#)的临界载荷小。

纳米复合单层薄膜临界载荷的变化与其硬度变化一致，其原因是固溶体(Ti, Al)N 中掺入了 Cu 后，晶粒细化，晶界增多，裂纹不易扩展，韧性和硬度都有提高，膜/基结合力也随之提高。而纳米复合多层膜临界载荷的变化与其硬度变化却不相同。Hultman 等[28]在分析氮化物多层膜时指出，在划痕实验中，塑性变形和位错运动都被限制在独立的薄膜层内，而硬度则归因于位错的运动需贯穿层界面而被限制。在外力作用下，裂纹会沿多层膜的层界面平行方向扩展[29]。然而，在 AlN/TiN-Cu 纳米复合多层膜中，由于层界面

处有部分软相 Cu 富集，如图 3c 所示，因此裂纹在 AlN 层扩展时，较容易越过层界面，体现为掺 Cu 的 AlN/TiN-Cu 多层膜会有较小的临界载荷。

3　结论

(1) 利用多弧离子镀膜设备制备了 AlN/TiN-Cu 纳米复合多层膜，多层膜是由以非晶 AlN 层和多晶 TiN 包围单质 Cu 为单元组成的复合多层薄膜。纳米复合多层膜引入了大量的层界面，有效地阻碍了柱状组织的形成，一定程度上释放了薄膜的内应力，阻碍了位错等缺陷的开动与迁移。

(2) AlN/TiN-Cu 纳米复合多层膜中由于软相和层界面的引入，Cu 以单相的形式存在于 TiN 周围，既细化了晶粒，又可作为软相添加物对薄膜起到一定的韧化作用，在一定程度上提高了薄膜的硬度和韧性。其硬度最高达到 37.9 GPa。

(3) AlN/TiN-Cu 纳米复合多层膜中单质 Cu 不仅被包于 TiN 之中，而且聚集于层界面处，易于裂纹越过层界面，因此对膜/基结合强度有一定的影响。

参考文献

[1] Zhang H P, Tang W M, Chang Z, et al. Research status and application of superhard tool material [J]. Aeron. Manuf. Technol., 2015, (6): 47

(张慧萍, 唐文明, 常 震等. 超硬刀具材料的研究现状及应用 [J]. 航空制造技术, 2015, (6): 47)

[2] Zhang E G, Zhu Z, Zhang T B. Research progress and application of superhard nano-micron PVD coating technology in the cutting manufacturing area [J]. Surf. Technol., 2015, 44(4): 89

(张而耕, 朱 州, 张体波. 超硬纳微米 PVD 涂层技术在刀具领域的应用及研究进展 [J]. 表面技术, 2015, 44(4): 89)

[3] Wang J T, Liu P, Li W, et al. Research progress of TiAlN hard coating [J]. Hot Work. Technol., 2010, 39(20): 104

(王均涛, 刘 平, 李 伟等. TiAlN 硬质涂层的研究进展 [J]. 热加工工艺, 2010, 39(20): 104)

[4] Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings [J]. Surf. Coat. Technol., 2000, 125: 322

[5] Ran C H, Jin Y D, Zhu W, et al. Study status on the impact of stress on structure and properties of films [J]. Mater. Rev., 2013, 27(5): 139

(冉春华, 金义栋, 祝 闻等. 应力对薄膜结构与性能影响的研究现状 [J]. 材料导报, 2013, 27(5): 139)

[6] Chen K Y, Bielawski M. Interfacial fracture toughness of transition metal nitrides [J]. Surf. Coat. Technol., 2008, 203: 598

[7] Musil J, Vlček J. Magnetron sputtering of films with controlled texture and grain size [J]. Mater. Chem. Phys., 1998, 54: 116

[8] He J L, Setsuhara Y, Shimizu I, et al. Structure refinement and hardness enhancement of titanium nitride films by addition of copper [J]. Surf. Coat. Technol., 2001, 137: 38

[9] Olivera J C, Manaia A, Cavaleiro A. Hard amorphous Ti-Al-N coatings deposited by sputtering [J]. Thin Solid Films, 2008, 516: 5032

[10] Zhao Y H, Wang X Q, Xiao J Q, et al. Ti-Cu-N hard nanocomposite films prepared by pulse biased arc ion plating [J]. Appl. Surf. Sci., 2011, 258: 370

[11] Zhang L, Ma G J, Lin G Q, et al. Synthesis of Cu doped TiN composite films deposited by pulsed bias arc ion plating [J]. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., 2014, 320B: 17

[12] Myung H S, Lee H M, Shaginyan L R, et al. Microstructure and mechanical properties of Cu doped TiN superhard nanocomposite coatings [J]. Surf. Coat. Technol., 2003, 163-164: 591

[13] Koehler J S. Attempt to design a strong solid [J]. Phys. Rev., 1970, 2B: 547

[14] Yang W M C, Tsakalakos T, Hilliard J E. Enhanced elastic modulus in composition-modulated gold-nickel and copper-palladium foils [J]. J. Appl. Phys., 1977, 48: 876

[15] Wong M S, Hsiao G Y, Yang S Y. Preparation and characterization of AlN/ZrN and AlN/TiN nanolaminate coatings [J]. Surf. Coat. Technol., 2000, 133-134: 160

[16] Madan A, Kim I W, Cheng S C, et al. Stabilization of cubic AlN in epitaxial AlN/TiN superlattices [J]. Phys. Rev. Lett., 1997, 78: 1743

[17] Wei Y Q, Li C W, Gong C Z, et al. Microstructure and mechanical properties of TiN/TiAlN multilayer coatings deposited by arc ion plating with separate targets [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2011, 21: 1068

[18] Kawata K, Sugimura H, Takai O. Characterization of multilayer films of Ti-Al-O-C-N system prepared by pulsed d.c. plasma-enhanced chemical vapor deposition [J]. Thin Solid Films, 2001, 390: 64

[19] Leu M S, Lo S C, Wu J B, et al. Microstructure and physical properties of arc ion plated TiAlN/Cu thin film [J]. Surf. Coat. Technol., 2006, 201: 3982

[20] Wei L, Mei F H, Shao N, et al. Study on the growth and superhardness of TiN/SiO_2 nanomultilayers [J]. Acta Phys. Sin., 2005, 54: 1742

(魏 仑, 梅芳华, 邵 楠等. TiN/SiO_2纳米多层膜的晶体生长与超硬效应 [J]. 物理学报, 2005, 54: 1742)

[21] Shi J, Kumar A, Zhang L, et al. Effect of Cu addition on properties of Ti-Al-Si-N nanocomposite films deposited by cathodic vacuum arc ion plating [J]. Surf. Coat. Technol., 2012, 206: 2947

[22] Hörling A, Hultman L, Odén M, et al. Thermal stability of arc evaporated high aluminum-content $Ti_{1-x}Al_xN$ thin films [J]. J. Vac. Sci. Technol., 2002, 20A: 1815

[23] PalDey S, Deevi S C. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti, Al) N: a review [J]. Mater. Sci. Eng., 2003, 342: 58

[24] Jin L. Study on the preparation and properties of $Ti_{1-x}Al_xN$ films deposited by the multi-arc techniques [D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2006

(金 犁. 多弧离子镀制备 $Ti_{1-x}Al_xN$ 薄膜的工艺及其性能研究 [D]. 武汉: 武汉科技大学, 2006)

[25] Zou Z X, Xiang J Z, Xu S Y. Theoretical derivation of Hall-Petch relationship and discussion of its applicable range [J]. Phys. Exam. Test., 2012, 30(6): 13

(邹章雄, 项金钟, 许思勇. Hall-Petch 关系的理论推导及其适用范围讨论 [J]. 物理测试, 2012, 30(6): 13)

[26] Carvalho N J M, Zoestbergen E, Kooi B J, et al. Stress analysis and microstructure of PVD monolayer TiN and multilayer TiN/(Ti, Al)N coatings [J]. Thin Solid Films, 2003, 429: 179

[27] Jiang F Q. Adhesion measurement of titanium nitride coatings using the scratch test [D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2012

(江范清. 划痕法评价氮化钛薄膜结合力研究 [D]. 成都: 西南交通大学, 2012)

[28] Hultman L, Engström C, Birch J, et al. Review of the thermal and mechanical stability of TiN-based thin films [J]. Z. Metallkd., 1999, 90: 803

[29] Mendibide C, Fontaine J, Steyer P, et al. Dry sliding wear model of nanometer scale multilayered TiN/CrN PVD hard coatings [J]. Tribol. Lett., 2004, 17: 779